

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-529647

(P2003-529647A)

(43) 公表日 平成15年10月7日 (2003.10.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 J 3/12	C E Y	C 0 8 J 3/12	C E Y Z 4 C 0 0 3
A 6 1 F 13/15		B 0 1 J 20/26	D 4 C 0 9 8
13/53		20/30	4 F 0 7 0
A 6 1 L 15/60		C 0 8 F 8/44	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/26		C 0 8 J 3/24	Z 4 J 1 0 0
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-572600(P2001-572600)
(86) (22) 出願日 平成13年3月7日 (2001.3.7)
(85) 翻訳文提出日 平成14年9月27日 (2002.9.27)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 0 1 / 0 2 5 5 5
(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 7 4 9 1 3
(87) 国際公開日 平成13年10月11日 (2001.10.11)
(31) 優先権主張番号 1 0 0 1 6 0 4 1 . 7
(32) 優先日 平成12年3月31日 (2000.3.31)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 シュトックハウゼン ゲゼルシャフト ミ
ット ベシュレンクテル ハフツング ウ
ント コンパニー コマンディートゲゼル
シャフト
ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ベツ
ケルファード 25
(72) 発明者 インゲル, ヴァルデマール
ドイツ連邦共和国, クレーフェルト
47829, グレーテーシュミッツ-シュト
ラーセ 44
(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面で架橋した粉末状ポリマー

(57) 【要約】

本発明は、部分的に中和されたカルボキシル基含有モノ
マーを重合し場合によっては予備架橋してなるものから
製造され、水または水性液体吸収性を示す表面後架橋型
粉末ポリマーに関する。さらに本発明は、前記ポリマー
を後処理する方法、および物理的作用によって損傷を受
けた際に、前記ポリマーのゲル透過性を再生させるため
の、少なくとも三価の陽イオンの塩の溶液の使用に関す
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 部分的に中和されたカルボキシル基含有モノマーを重合した場合によっては予備架橋してなるものから合成され、表面で後架橋された水または水性液体吸収性の粉末状ポリマーであって、前記後架橋後に少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液と反応させられたことを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項2】 請求項1に記載の粉末状ポリマーであって、陽イオンがアルミニウム陽イオン、鉄陽イオンおよび／またはマンガン陽イオンの少なくとも1種であることを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項3】 請求項1または2に記載の粉末状ポリマーであって、陽イオンがポリマーに対して、0.001～1重量%、好ましくは0.002～0.5重量%、特に好ましくは0.005～0.2重量%の量で使用されることを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項4】 請求項1～3の一項に記載の粉末状ポリマーであって、反応前に10重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満の含水量を有することを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項5】 請求項1～4の一項に記載の粉末状ポリマーであって、反応中にポリマー粉末の含水量が0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、特に好ましくは0.1～3重量%増大することを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項6】 請求項1～5の一項に記載の粉末状ポリマーであって、反応前に150 μ m未満の粒子分画が15重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満であることを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項7】 請求項1～6の一項に記載の粉末状ポリマーであって、25～85%の量のカルボキシル基が中和されていることを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項8】 請求項1～7の一項に記載の粉末状ポリマーであって、モノマーおよび／またはグラフト・ポリマーをさらに含むことを特徴とする上記粉末状ポリマー。

【請求項9】 表面で後架橋され、水または水性の液体を吸収する、請求項1～8の一項に記載の粉末状ポリマーを製造する方法であって、少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液を後架橋後に粉末状ポリマーに加え、粉末状ポリマーと溶液とを好ましくは十分に均質に混合することを特徴とする上記方法。

【請求項10】 請求項9に記載の方法であって、後処理中のポリマー粉末の温度が0℃～100℃、好ましくは10℃～80℃、特に好ましくは20℃～50℃であることを特徴とする上記方法。

【請求項11】 請求項9または10に記載の方法であって、700～1000 r. p. m. の回転速度で作動する攪拌機によって十分な混合を行うことを特徴とする上記方法。

【請求項12】 粉末状請求項9～11の一項に記載の方法によって得られる、水または水性の液体を吸収する粉末状ポリマー。

【請求項13】 請求項1～8および請求項12の一項に記載の粉末状ポリマーの、液体、特に水および水性の液体用の吸収剤としての使用。

【請求項14】 水または水性の液体の吸収性を有し、機械的作用によって損傷を受けた粉末状ポリマーであって、部分的に中和されたカルボキシル基含有モノマーを重合し場合によっては予備架橋してなるものから合成されたポリマーのゲル透過性を回復させるための、少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液の使用において、該塩溶液を後架橋後に前記粉末状ポリマーに加え、前記粉末状ポリマーと前記溶液を十分混合することを特徴とする前記塩溶液の使用。

【請求項15】 請求項14に記載の使用であって、少なくとも1種のアルミニウム陽イオン、鉄陽イオンおよび／またはマンガン陽イオンを陽イオンとして使用することを特徴とする上記使用。

【請求項16】 請求項14または15に記載の使用であって、前記ポリマー粉末中の陽イオンの分画が0.001～1重量%、好ましくは0.002～0.5重量%、特に好ましくは0.005～0.2重量%であることを特徴とする上記使用。

【請求項17】 請求項14～16の一項に記載の使用であって、溶液を加える前にポリマー粉末が10重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満の含水量を有することを特徴とする上記使用。

【請求項18】 請求項14～17の一項に記載の使用であって、後処理中にポリマー粉末の含水量がポリマー粉末に対して0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、特に好ましくは0.1～3重量%増大することを特徴とする上記使用。

【請求項19】 請求項14～18の一項に記載の使用であって、後処理前に150 μ m未満の粒子分画が15重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満であることを特徴とする上記使用。

【請求項20】 請求項14～19の一項に記載の使用であって、25～85%のカルボキシル基が中和されていることを特徴とする上記使用。

【請求項21】 請求項14～20の一項に記載の使用であって、ポリマーがモノマーおよび／またはグラフト・ポリマーをさらに含むことを特徴とする上記使用。

【請求項22】 請求項14～21の一項に記載の使用であって、溶液を加える前のポリマー粉末の温度が0℃～100℃、好ましくは10℃～80℃、特に好ましくは20℃～50℃であることを特徴とする上記使用。

【請求項23】 請求項14～22の一項に記載の使用であって、700～1000 r. p. m. の回転速度で作動する攪拌機によって十分な混合を行うことを特徴とする上記使用。

【請求項24】 請求項1～7に記載のポリマー、または請求項8～12に記載の方法によって製造されたポリマーの、好ましくは体液を吸収するための構造体、フォーム状および非フォーム状の二次元構造体、パッケージ材料、植物の生育における水性液体の吸収剤としての、および土壌改良材としての使用。

【請求項25】 請求項1～7の一項に記載のポリマー、または請求項8～12に記載の方法によって製造されたポリマーの、衛生品、特におむつまたはタンポン中での使用。

【請求項26】 請求項1～7の一項に記載のポリマー、または請求項8～

12に記載の方法によって製造されたポリマーの、活性成分、特に肥料、または場合によっては遅延形で放出されてもよい他の活性成分のための担体物質および／または安定剤としての使用。

【請求項27】 請求項1～7の一項に記載のポリマー、または請求項8～12に記載の方法によって製造されたポリマーを含む衛生品、特におむつ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、部分的に中和されたカルボキシル基含有モノマーを重合した場合によっては予備架橋してなるものから合成され、表面で後架橋された水または水性液体吸収性の粉末状ポリマーに関する。さらに本発明は、前述のポリマーを後処理するための方法、および機械的作用によって損傷を受けた前述のポリマーのゲル透過性を回復させるための、少なくとも1種の三価陽イオンの溶液の使用に関する。

【0002】

水性の液体を吸収するポリマー、いわゆる超吸収剤は、多数の刊行物から知られている。改質された天然ポリマー、および部分的あるいは完全な合成ポリマーを、この目的のために使用することができる。完全な合成ポリマーは一般に、異なる方法に従って、水溶液中でのさまざまな親水性モノマーのフリーラジカル重合によって製造される。一般には、重合によって架橋剤が取り込まれ、得られるポリマーはもはや水溶性ではなく、単に水膨潤性である。たとえば、(メタ)アクリル酸をベースとし、アルカリ金属塩として部分的に中和された形で存在するポリマーは、超吸収剤として使用することができる。

【0003】

一般に超吸収剤ポリマーは、重合後に機械的に粉碎され、乾燥され、すりつぶされる。この点において、粉末状水膨潤性ポリマーは、製造法に応じて多かれ少なかれ広域の粒子スペクトルの範囲内にあり、それは典型的には10~1000 μm の範囲内にあり、その中では通常は150~850 μm の粒子分画が、実用的な目的で、特に衛生学の分野で、吸収材料として使用されている。150 μm 未満の微細分画は、粉塵を形成する特性、および吸入時の毒性の点で望ましくない。

【0004】

ますます多くの嵩高いセルロースフラッフが超吸収剤に置換される傾向によって、より最近のおむつ構造体の開発が注目されている。体積を減少させるため、特に特性プロファイルを改善するために、このことが起こっている。超吸収剤の

濃度が増大するために、液体の吸収が起こった後に、膨潤した吸収剤粒子の互いの接触が多くなる。従来技術に記載される表面後架橋法によって、吸収剤粒子の表面のみが膨潤し、液体が内側領域に浸透せず、1つに凝集した膨潤した吸収剤粒子が組み合わさって後の液体用のバリア層を形成する、いわゆるゲル・ブロッキングを抑制することができる。

【0005】

したがって超吸収剤は、微細化され、乾燥され、粉碎され、分級された後に、表面で後架橋される。

【0006】

このような表面後架橋法は、たとえば特許明細書DE 4 0 2 0 7 8 0 C 1および米国特許第4, 0 4 3, 9 5 2号に記載されている。DE 4 0 2 0 7 8 0 C 1では、低分子量の有機化合物によって粒子表面でポリマーを架橋させる。これによって圧力下での吸収能力が高まるだけでなく、「ゲル・ブロッキング」として知られる吸収剤の作用が抑制される。米国特許第4, 0 4 3, 9 5 2号は、水性媒質中での分散性を改善し液体のより迅速な吸収を行うために、有機溶媒中で少なくとも二価の金属イオン（第8欄51行）を用いる、吸収剤粒子の表面の処理を開示している。EP 2 3 3 0 6 7 B 1および米国特許第4, 5 5 8, 0 9 1号は、吸収性を改善するために、ポリヒドロキシアルコールと組み合わせてアルミニウム化合物を用いる、ポリアクリル酸および／または加水分解スターチ／アクリロニトリルグラフト・ポリマーをベースとする超吸収剤の、表面後架橋を記載している。

【0007】

表面後架橋の最中および後に、微細な粒子状の磨耗した物質が形成されるために、混合および運搬法によって、ポリマー粉末の粒子スペクトルが変化し、その結果、前の状態に回復させるために、微細分画を新たにスクリーニングすることが必要となる。このことは、追加的な生産コストおよび物質の損失を結果としてもたらす。なぜなら、微細分画は現在ではもはやまったく使用することができないか、あるいはせいぜい限られた程度でのみしか使用することができないからである。磨耗した物質が形成されることに加えて、表面後架橋によって以前に改善さ

れた吸収性も劣化する。つまり詳細には、膨潤した吸収剤ゲルが他の液体を運搬する能力（ゲル透過性）も損なわれる。この問題は、超吸収剤粉末の製造においてのみならず、最終的には衛生品を製造するためのその後のさらなる加工においても起こる。この場合、運搬中に磨耗し、望ましくない粉塵が形成されるために、超吸収剤の吸収性が損なわれることがしばしば発見される。

【0008】

EP691995A1には、従来技術に従って、たとえばポリグリコールを加えることによって粉塵の割合を低下させるための手段が記載されているが、しかしながらこれらの手段は粉塵を予防するだけであって、劣化した吸収性の問題に対処できるわけではない。米国特許第5, 002, 986号には、強力なミキサー中でイオン架橋剤の存在下において凝集して、より大きな粒子を形成する微細分画のみからなる、超吸収剤の吸収率を改善するための方法が記載されている。DE19646484A1では、特殊な架橋剤とモノマーの組合せからなり、機械的ストレス下でごくわずかに特性が劣化する超吸収剤を記載している。しかしながらこの方法では、特性の低下を十分に抑えることはできない。

【0009】

従来技術では、製造中の運搬およびおむつ製造中に、機械的ストレスによってその特性が損なわれない超吸収性ポリマーは知られていない。従来技術では、超吸収剤粉末の特性が、表面改質およびその後の製造中の運搬およびおむつ製造中の機械的ストレスのために悪化するという問題を解決するいかなる方法も開示していない。いずれの場合も、生成物の収率を犠牲にして、微細分画のスクリーニングが行われる。

【0010】

そこで、本発明の目的は、おむつ製造中にその特性がごくわずかしき劣化せず、粉塵を形成しないかあるいはごく少量の粉塵しか形成しない、大気中の湿分が高い環境中で従来技術の製品よりも凝集体を形成する傾向が低いポリマーを提供することである。本発明の目的は、前述のポリマーを製造するための方法を提供することでもあり、この方法によって、ポリマーの特性を実質的に損なうことなく、表面後架橋の後の微細分画のスクリーニングがおおむね回避される。本発明

の他の目的は、微細分画を含み磨耗プロセスによって損傷を受けた表面架橋超吸収剤粉末の、ゲル透過性を回復させる物質を提供することである。

【0011】

この目的は、本発明によると、部分的に中和されたカルボキシル基含有モノマーを重合し場合によっては予備架橋してなるものから合成され、表面で後架橋された水または水性液体吸収性の粉末状ポリマーであって、前記後架橋後に少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液、好ましくは水溶液、と反応させられた上記粉末状ポリマーにより達成される。

【0012】

本発明のポリマーは、従来技術の超吸収剤と比べて改善されたゲル透過性を有し、この透過性は機械的にストレスを受けていないポリマーのそれにほぼ相当する。本発明のポリマー中の保持作用は低下せず、圧力下における膨潤性は損なわれないか、あるいはごくわずかしかな損なわれない。さらに、本発明のポリマーは優れた流動性を有し、いわゆる抗ケーキング作用の改善を示すことが分かっている。つまり、湿気の多い周囲雰囲気中で、本発明のポリマーが、凝集する傾向はごくわずかで、低い粉塵形成を示す。したがって、通常、粉塵除去および抗ケーキング処理用に想定される処理ステップを減らすか、あるいは完全に免除することができる。本発明の粉末状ポリマーは、粉塵を形成せず機械または空気による運搬中に特性を失わせることなく、たとえばおむつへの確かなさらなる加工を可能にする。

【0013】

溶液中の塩成分として、塩化物、臭化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ならびにたとえば酢酸塩および乳酸塩などの有機酸の塩、ならびに少なくとも三価の陽イオンの他の塩を、本発明に従って使用することができる。本発明に従って使用することができる陽イオンの他の例には、アルミニウムおよび鉄、クロム、マンガン、チタン、ジルコニウムならびに他の遷移金属、2つの陽イオンの二重塩、あるいはさらにいくつかの塩の混合物がある。アルミニウム塩およびミョウバンおよびそれらのさまざまな水和物、たとえば $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ または Al

$2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ などが好ましい。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ およびその水和物を使用することが特に好ましい。塩成分は、本発明によれば陽イオンベースで計算して、各々の場合にポリマーに対して、0.001～1.0重量%、好ましくは0.002～0.5重量%、特に好ましくは0.005～0.2重量%の量で使用することが好ましい。圧力下でのポリマー粉末の吸収が損なわれないか、あるいはごくわずかしかな損なわれないように、加える量を計算することが好ましい。

【0014】

本発明に従って使用する少なくとも三価の陽イオンの塩は、溶液の形で加えることが好ましい。適切な溶媒は水、またはたとえばアセトン、メタノール、エタノールまたは2-プロパノールあるいはこれらの混合物などの極性、水混和性の有機溶媒であり、水を使用することが好ましい。水溶液という語は、本発明に関する範囲内では、溶媒成分に関して、溶液が水以外に他の有機溶媒も含むことができることを意味する。（無水物の形で計算した）溶媒中の塩の濃度は広い制限値内で変わってよく、一般に1～80重量%の範囲、好ましくは1～60重量%の範囲、最も好ましくは5～35重量%の範囲である。塩成分に好ましい溶媒は水であり、ポリマーに対して0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、特に好ましくは0.1～3重量%の量で、これを使用する。塩溶液を分配するために十分な液体が利用可能であるように、水の量を低い範囲で調節することが好ましい。一方、高い範囲では、比較的多量の水を使用したときに一時的に起こる可能性がある凝集体の形成が許容可能な範囲内に留まるように、水の量を最適化しなければならない。少なくとも三価の陽イオンの塩の量を増やすとともに、水量を増加させれば一時的な凝集体形成を起こさずに済むことは一般に言えることである。

【0015】

天然、部分合成、および完全合成の物質が、水膨潤性親水性ポリマーとして適当である。部分的に合成された物質および完全に合成された物質、特にアルカリ金属塩、特にナトリウム塩および／またはカリウム塩として部分的に中和された形で存在する（メタ）アクリル酸をベースとする陰イオン・ポリマーが好ましい

。酸性モノマー成分の中和の程度は変わってよいが、25mol%と85mol%の間であることが好ましい。これらの成分は、アクリル酸および／またはメタクリル酸のみから、これらのモノマーと1種または2種以上の他のモノマーから、あるいは単に1種または2種以上の他のモノマーから得ることができるホモポリマーおよびコポリマーであってよいが、たとえばアルカリ金属塩として部分的に中和された形で存在する一例えば、(メタ)アクリル酸をベースとするーグラフトオン・陰イオン・ポリマーであってよく、たとえばポリビニルアルコール、たとえばスターチまたはセルロースなどの多糖類またはこれらの誘導体、あるいはポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレンオキシドをベースとするグラフト・ポリマーを含んでよい。

【0016】

ポリマーの製造において(メタ)アクリル酸に加えて使用することができるモノマーの例として、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびビニルホスホン酸のメチル、エチルおよび(ポリ)ヒドロキシアalkylエステル、ならびにこれらの酸のメチル、エチルおよび(ポリ)ヒドロキシアalkylエステルおよびアミド、前述の酸すべてのアミノ基含有およびアンモニウム基含有エステルおよびアミド、ならびに水溶性N-ビニルアミドをあげることができるだけでなく、該ポリマーは、超吸収剤ポリマーの製造において従来使用されている他のあらゆるモノマーから誘導される構造単位を含んでもよい。ポリマーは架橋していることが好ましい。超吸収剤ポリマーの製造において使用することができ、したがってその構造単位がポリマー中に含まれてもよい、2つ以上の反応基を含む適切な架橋物質の例として、ポリグリシジルエーテル、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、酢酸ビスアクリルアミド、ポリオールおよび／またはアルコキシ化ポリオールの不飽和酸エステル、たとえばエチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステルまたはトリメチロールプロパントリアクリル酸エステル、またはたとえばアリル(メタ)アクリル酸エステル、ポリアリルエステル、テトラアリロキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミンまたはリン酸のアリルエステルなどのアリル化

合物、およびビニルホスホン酸の誘導体をあげることができる。超吸収剤ポリマーの製造において既に加えられている架橋剤の割合は、使用するモノマー全体に対して、0.01～20重量%であることが好ましく、0.1～3重量%であることが特に好ましい。

【0017】

ポリマーの製造は、その他、本明細書に引用し、本開示の一部を構成する、たとえばDE4020780C1に記載される方法などの、それ自体が知られている方法に従って行われ、好ましくは、いわゆるゲル重合法に従って水溶液中での重合によって行われる。

【0018】

ポリマー粉末は、ポリマー・ゲルを微細化(comminution)し、乾燥させ、すりつぶし、次に表面後架橋することによって形成され、広域の粒子スペクトルを有することができる。このような表面後架橋に適した物質は、たとえば親水性ポリマーのカルボキシル基と共有結合を形成することができる、2つ以上の基を含む化合物である。適切な化合物は、たとえばジオールおよびポリオール、ホスホン酸ジグリシジルエステルなどのジグリシジル化合物およびポリグリシジル化合物、炭酸エチレンなどの炭酸アルキレン、アルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミンまたはポリアミドアミンであり、その結合においては前述の化合物を互いの混合物の形で使用することもできる。

【0019】

表面後架橋剤は、後架橋させるポリマーに対して、0.01～30重量%、好ましくは0.1～10重量%の量で使用する。

表面後架橋の前に、ポリマーを乾燥させ、すりつぶし、それぞれの適用技術に適した粒子分画にスクリーニングし、次いで表面後架橋反応に付すことが好ましい。しかしながら多くの場合、ポリマー・ゲルを乾燥させる前に既に、および／または一部があるいは大部分が乾燥しているポリマーを粉碎する前に、表面後架橋剤を加えることが好都合であることも証明されている。本発明に従って行われる表面後架橋は、たとえば米国特許第4,666,983号およびDE4020780に記載されている。これらの明細書を本明細書に引用し、本開示の一部を

構成する。表面後架橋剤の添加は、特に微量の表面後架橋剤を使用する場合は、水、有機溶媒またはそれらの混合物を溶媒とする溶液の形で行うことが有利であることも多い。表面後架橋剤を加えるのに適した混合装置は、たとえばPatterson-Kelleyミキサー、DRAIS乱流ミキサー、Loedigeミキサー、Rubergミキサー、スクリュウ・ミキサー、パン・ミキサーおよび流動床ミキサー、ならびにその内部で回転ブレードによって高速で粉末を混合する、連続的に作動する垂直型ミキサー（Schugiミキサー）である。表面後架橋剤を予備架橋ポリマーと混合させた後に、反応混合物を $60^{\circ} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $135^{\circ} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $150^{\circ} \sim 185^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱して、表面後架橋反応を行わせる。後加熱の時間は、ポリマーの所望の特性プロファイルが、熱損傷の結果再び損なわれる時点によって制限される。

【0020】

表面後架橋の後に、本発明に従って粉末状ポリマーを、少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液と反応させる。反応前のポリマー粉末の含水量は変動してよく、典型的には10重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満である。

【0021】

ポリマー粉末は、反応前に微細分画を含んでよい。この微細分画は、乾燥、磨砕、および／または後架橋中に生成することがあり、あるいはポリマー粉末に加えられることもあり、その結果リサイクルされた微細分画を本発明のポリマーは含むこともある。150 μm 未満の平均粒子径を有する微細粉塵分画は、好ましくは15重量%まで、特に好ましくは10重量%まで、最も好ましくは5重量%までである。衛生産業においてポリマー粉末を使用するためには、1000 μm 、好ましくは850 μm という粒子の上限が、適切であることが分かっている。

【0022】

粉末と少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液とは親和性を示すことが好ましく、相互に可能な限り均質に混合させて、反応させる。

【0023】

本発明の粉末状水膨潤性親水性ポリマーは使用されるあらゆる用途に使用する

ことができ、このような超吸収剤が通常では、特に水および水溶液を吸収するために特に使用される。本発明のポリマーは、体液、特に血液および尿の吸収に使用することが好ましい。このために本発明のポリマーを、特に1回きり使用の吸収性使い捨て衛生品中に、たとえばおむつ、タンポンまたは生理用ナプキン中に取り込むか、あるいは他の衛生的な用途に取り込ませる。他の可能な使用には、たとえば貯水床の改良剤としての使用、またはケーブル外装用の湿性結合剤としての使用、または活性成分の支持材料やその調節型放出用の支持体材料としての使用がある。

【0024】

本発明は、本発明のポリマーを製造する方法も提供し、この方法では少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液を後架橋後に粉末状ポリマーに加え、前記粉末状ポリマーと溶液を均質に十分混合することが好ましい。

【0025】

本発明の方法によって、多大な磨耗損傷を被ったポリマー粉末のゲル透過性を回復させることが可能である。後架橋後の微細分画のスクリーニングを含む段階は省略される。この方法の生成物は、従来技術の超吸収剤と比べて改善されたゲル透過性を有し、この透過性は機械的にストレスを受けていないポリマーのそれにほぼ相当する。本発明の方法によって保持作用が悪影響を受けることはなく、圧力下における膨潤性は低下しないか、あるいはごくわずかしき低下しない。さらに、粉末状プロセスの生成物は優れた流動性を有し、いわゆる抗ケーキング作用が改善されていることが分かっている。つまり、湿気の多い周囲雰囲気中では凝集する傾向はごくわずかであり、さらに粉塵を形成する傾向は低い。通常、粉塵除去および抗ケーキング作用用に想定される処理ステップを減らすか、あるいは完全に免除することができる。本発明のポリマー粉末は、機械または空気による運搬中に粉塵を形成せず特性を失うことなく、さらなる加工を確かに可能にする。本発明の方法の他の利点は、塩溶液を介して導入される溶媒画分が、特にそれが水のみからなる場合でも留去する必要がなく、その結果ポリマー粉末をそれ以上処理せずに使用することができるという事実である。

【0026】

本発明に従って、少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液を後架橋後にポリマー粉末に加える。溶液の添加中あるいは溶液を添加した後に、粉末状ポリマーと溶液を均質に十分混合することが好ましい。

後架橋後および溶液添加前のポリマー粉末の含水量は様々でよく、典型的には10重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満である。

【0027】

粉末状ポリマーは、溶液を添加する前に非常に微細な粉塵分画を含んでいてよく、これらの分画は後架橋において形成されるか、あるいはポリマー粉末に加えられる、この結果本発明の方法は微細分画をリサイクルするのにも適している。150 μ m未満の粒子分画は15重量%まで、特に好ましくは10重量%まで、最も好ましくは5重量%までを占める。衛生産業においてポリマー粉末を使用するためには、1000 μ m、好ましくは850 μ mという粒子の上限が適切であることが分かっている。

【0028】

本発明に従って、粉末と少なくとも三価の陽イオンの塩の溶液を、密に混合させ可能な限り均質に混合しなければならない。この混合は、粉末状生成物と液体添加剤を混合するのに適した任意の装置中において、連続的または不連続的な手順で行うことができる。好ましくは700~1000 r. p. m. の回転速度で作動する攪拌ミキサーを使用して、混合を行うことが好ましい。詳細には、この方法の生成物に対する新たな損傷がこれによって回避される。超吸収性ポリマー粉末を表面処理するための、ここ以外では従来技術(DE 4 131 045 C1)に記載される、たとえば1000~5000 Wh/m³というエネルギーのインプットが大きい強力なミキサーは、本発明の方法には好ましくは使用するべきではない。

【0029】

混合時間は一般に、1分と120分の間であるが、1時間未満であることが好ましい。たとえば比較的多量の水を添加することによって形成される可能性がある一時的な凝集体は、ミキサーの適度な混合作用によって再度破壊されるが、し

かしながら混合時間を引き伸ばす可能性がある。

【0030】

溶液の粉末状ポリマーへの添加は、好ましくは0℃～100℃の温度範囲、特に好ましくは10℃～80℃の範囲、最も好ましくは20℃～50℃の範囲で行う。

さらに本発明は、本発明の方法によって形成されるポリマーを提供する。

本発明の粉末状水膨潤性親水性ポリマーは、このような超吸収剤が通常使用されるあらゆる用途に使用することができ、したがって水および水溶液を吸収するために特に使用される。本発明のポリマーは、体液、特に血液および尿の吸収に使用することが好ましい。

【0031】

このために本発明のポリマーを、特に吸収性の1回きり使用の使い捨て衛生品中に、たとえばおむつ、タンポンまたは生理用ナプキン中に取り込むか、あるいは他の衛生的な用途に取り込む。他の可能な使用には、たとえば貯水床の改良剤としての使用、またはケーブル外装用の湿性結合剤としての使用、または活性成分およびその調節型放出用の支持体物質としての使用がある。

【0032】

さらに本発明は、水または水性の液体の吸収性を有し、機械的作用によって損傷を受けた粉末状ポリマーであって、部分的に中和されたカルボキシル基含有モノマーを重合し場合によっては予備架橋してなるものから合成されたポリマーのゲル透過性を回復させるための、少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液の使用において、該塩溶液を後架橋後に前記粉末状ポリマーに加え、前記粉末状ポリマーと前記溶液を十分混合することを特徴とする前記塩溶液の使用を提供する。

【0033】

本発明の方法によって、多大な磨耗損傷を被り、大きな微細分画を有するポリマー粉末のゲル透過性を回復させることが可能である。後架橋後の微細分画のスクリーニングを含む段階は省略される。この方法の生成物は、従来技術の超吸収剤と比べて改善されたゲル透過性を有し、この透過性は機械的にストレスを受け

ていないポリマーのそれにほぼ相当する。本発明の方法によって保持作用が悪影響を受けることはなく、圧力下における膨潤性は低下しないか、あるいはごくわずかしか低下しない。さらに、粉末状プロセスの生成物は優れた流動性を有し、いわゆる抗ケーキング作用が改善されていることが分かっている。つまり、湿気の多い周囲雰囲気中で凝集する傾向はごくわずかであり、さらに粉塵を形成する傾向は低い。したがって、通常、粉塵除去および抗ケーキング作用用に想定される処理ステップを減らすか、あるいは完全に免除することができる。本発明のポリマー粉末は、機械または空気による運搬中に粉塵を形成せず特性を失うことなく、たとえばおむつへのさらなる加工を確かに可能にする。本発明の方法の他の利点は、塩溶液を介して導入される溶媒画分は、特にそれが水のみからなる場合でも留去する必要がなく、その結果ポリマー粉末をそれ以上処理せずに使用することができるという事実である。

【0034】

溶液中の塩成分として、塩化物、臭化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ならびにたとえば酢酸塩および乳酸塩などの有機酸の塩、ならびに少なくとも三価の陽イオンの他の塩を、本発明に従って使用することができる。本発明に従って使用することができる陽イオンの他の例には、アルミニウムおよび鉄、クロム、マンガン、チタン、ジルコニウムならびに他の遷移金属、2つの陽イオンの二重塩、あるいはさらにいくつかの塩の混合物がある。アルミニウム塩およびミョウバンおよびそれらのさまざまな水和物、たとえば $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ または $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ などが好ましい。 $Al_2(SO_4)_3$ およびその水和物を使用することが特に好ましい。塩成分は、本発明によれば陽イオンベースで計算して、各々の場合にポリマーに対して、0.001~1.0重量%、好ましくは0.002~0.5重量%、特に好ましくは0.005~0.2重量%の量で使用することが好ましい。圧力下でのポリマー粉末の吸収が損なわれないか、あるいはごくわずかしか損なわれないように、加える量を計算することが好ましい。

【0035】

本発明に従って使用する少なくとも三価の陽イオンの塩は、溶液の形で加えることが好ましい。適切な溶媒は水、またはたとえばアセトン、メタノール、エタノールまたは2-プロパノールあるいはこれらの混合物などの極性、水混和性の有機溶媒であり、水を使用することが好ましい。水溶液という語は、本発明に関する範囲内では、溶媒成分に関して、溶液が水以外に他の有機溶媒も含むことができることを意味する。（無水物の形で計算した）溶媒中の塩の濃度は広い制限値内で変わってよく、一般に1～80重量%の範囲、好ましくは1～60重量%の範囲、最も好ましくは5～35重量%の範囲である。塩成分に好ましい溶媒は水であり、ポリマーに対して0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、特に好ましくは0.1～3重量%の量で、これを使用する。塩溶液を分配するために十分な液体が利用可能であるように、水の量を低い範囲で調節することが好ましい。一方、高い範囲では、比較的多量の水を使用したときに一時的に起こる可能性がある凝集体の形成が許容可能な範囲内に留まるように、水の量を最適化しなければならない。少なくとも三価の陽イオンの塩の量を増やすとともに、水量を増加させれば一時的な凝集体形成を起こさずに済むことは一般に言えることである。

【0036】

天然、部分合成、および完全合成の物質が、水膨潤性親水性ポリマーとして適当である。部分的に合成された物質および完全に合成された物質、特にアルカリ金属塩、特にナトリウム塩および／またはカリウム塩として部分的に中和された形で存在する（メタ）アクリル酸をベースとする陰イオン・ポリマーが好ましい。酸性モノマー成分の中和の程度は変わってよいが、25mol%と85mol%の間であることが好ましい。これらの成分は、アクリル酸および／またはメタクリル酸のみから、これらのモノマーと1種または2種以上の他のモノマーから、あるいは単に1種または2種以上の他のモノマーから得ることができるホモポリマーおよびコポリマーであってよいが、たとえばアルカリ金属塩として部分的に中和された形で存在する一例えば、（メタ）アクリル酸をベースとするグラフトオン・陰イオン・ポリマーであってよく、たとえばポリビニルアルコール、たとえばスターチまたはセルロースなどの多糖類またはこれらの誘導体、あるいは

はポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレンオキシドをベースとするグラフト・ポリマーを含んでよい。

【0037】

ポリマーの製造において（メタ）アクリル酸に加えて使用することができるモノマーの例として、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびビニルホスホン酸のメチル、エチルおよび（ポリ）ヒドロキシアルキルエステル、ならびにこれらの酸のメチル、エチルおよび（ポリ）ヒドロキシアルキルエステルおよびアミド、前述の酸すべてのアミノ基含有およびアンモニウム基含有エステルおよびアミド、ならびに水溶性N-ビニルアミドをあげることができるだけでなく、該ポリマーは、超吸収剤ポリマーの製造において従来使用されている他のあらゆるモノマーから誘導される構造単位を含んでもよい。ポリマーは架橋していることが好ましい。超吸収剤ポリマーの製造において使用することができ、したがってその構造単位がポリマー中に含まれてもよい、2つ以上の反応基を含む適切な架橋物質の例として、ポリグリシジルエーテル、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、酢酸ビスアクリルアミド、ポリオールおよび／またはアルコキシシ化ポリオールの不飽和酸エステル、たとえばエチレングリコールジ（メタ）アクリル酸エステルまたはトリメチロールプロパントリアクリル酸エステル、またはたとえばアリル（メタ）アクリル酸エステル、ポリアリルエステル、テトラアリロキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミンまたはリン酸のアリルエステルなどのアリル化合物、およびビニルホスホン酸の誘導体をあげることができる。超吸収剤ポリマーの製造において既に加えられている架橋剤の割合は、使用するモノマー全体に対して、0.01～20重量%であることが好ましく、0.1～3重量%であることが特に好ましい。

【0038】

ポリマーの製造は、その他、本明細書に引用し、本開示の一部を構成する、たとえばDE4020780C1に記載される方法などの、それ自体が知られている方法に従って行われ、好ましくは、いわゆるゲル重合法に従って水溶液中での

重合によって行われる。

【0039】

ポリマー粉末は、ポリマー・ゲルを微細化 (c o m m i n u t i o n) し、乾燥させ、すりつぶし、次に表面後架橋することによって形成され、広域の粒子スペクトルを有することができる。このような表面後架橋に適した物質は、たとえば親水性ポリマーのカルボキシル基と共有結合を形成することができる、2つ以上の基を含む化合物である。適切な化合物は、たとえばジオールおよびポリオール、ホスホン酸ジグリシジルエステルなどのジグリシジル化合物およびポリグリシジル化合物、炭酸エチレンなどの炭酸アルキレン、アルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミンまたはポリアミドアミンであり、その結合においては前述の化合物を互いの混合物の形で使用することもできる。

【0040】

表面後架橋の前に、ポリマーを乾燥させ、すりつぶし、それぞれの適用技術に適した粒子分画にスクリーニングし、次いで表面後架橋反応に付することが好ましい。しかしながらいくつかの場合、ポリマー・ゲルを乾燥させる前に既に、および／または一部があるいは大部分が乾燥しているポリマーを粉砕する前に、表面後架橋剤を加えることが好都合であることも証明されている。本発明に従って行われる表面後架橋は、たとえば米国特許第4, 666, 983号およびDE40 20780に記載されている。これらの明細書を本明細書に引用し、本開示の一部を構成する。表面後架橋剤の添加は、特に微量の表面後架橋剤を使用する場合は、水、有機溶媒またはそれらの混合物を溶媒とする溶液の形で行うことが有利であることも多い。表面後架橋剤を加えるのに適した混合装置は、たとえばP a t t e r s o n - K e l l e y ミキサー、D R A I S 乱流ミキサー、L o e d i g e ミキサー、R u b e r g ミキサー、スクリュウ・ミキサー、パン・ミキサーおよび流動床ミキサー、ならびにその内部で回転ブレードによって高速で粉末を混合する、連続的に作動する垂直型ミキサー (S c h u g i ミキサー) である。表面後架橋剤を予備架橋ポリマーと混合させた後に、反応混合物を60° ~ 250°C、好ましくは135° ~ 200°C、特に好ましくは150° ~ 185°Cの温度に加熱して、表面後架橋反応を行わせる。後加熱の時間は、ポリマーの所望の

特性プロファイルが、熱損傷の結果再び損なわれる時点によって制限される。

【0041】

表面後架橋の後に、本発明に従って、少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液を粉末状ポリマーに加え、密に混合する。溶液を加える前のポリマー粉末の含水量は様々で幅があつてよく、典型的には10重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満である。

【0042】

ポリマー粉末は、添加前に微細分画を含んでよい。この微細分画は、乾燥、磨砕、および／または後架橋中に生成することがあり、あるいはポリマー粉末に加えられることもあり、その結果リサイクルされた微細分画を本発明のポリマーは含むこともある。150 μ m未満の平均粒子径を有する微細粉塵分画は、好ましくは15重量%まで、特に好ましくは10重量%まで、最も好ましくは5重量%までである。衛生産業においてポリマー粉末を使用するためには、1000 μ m、好ましくは850 μ mという粒子の上限が、適切であることが分かっている。

【0043】

本発明に従って、少なくとも三価の陽イオンの少なくとも1種の塩の溶液を後架橋後にポリマー粉末に加える。溶液の添加中あるいは溶液を添加した後に、粉末状ポリマーと溶液を均質に十分混合することが好ましい。

後架橋後および溶液添加前のポリマー粉末の含水量は様々でよく、典型的には10重量%未満、好ましくは8重量%未満、特に好ましくは5重量%未満である。

【0044】

粉末状ポリマーは、溶液を添加する前に非常に微細な粉塵分画を含んでいてよく、これらの分画は後架橋において形成されるか、あるいはポリマー粉末に加えられる、この結果本発明の方法は微細粉塵分画をリサイクルするのにも適している。150 μ m未満の粒子分画は15重量%まで、特に好ましくは10重量%まで、最も好ましくは5重量%までを占める。衛生産業においてポリマー粉末を使用するためには、1000 μ m、好ましくは850 μ mという粒子の上限が適切であることが分かっている。

【0045】

本発明に従って、粉末と少なくとも三価の陽イオンの塩の溶液を、密に混合させ可能な限り均質に混合しなければならない。この混合は、粉末状生成物と液体添加剤を混合するのに適した任意の装置中において、連続的または不連続的な手順で行うことができる。好ましくは700～1000 r. p. m. の回転速度で作動する攪拌ミキサーを使用して、混合を行うことが好ましい。詳細には、この方法の生成物に対する新たな損傷がこれによって回避される。超吸収性ポリマー粉末を表面処理するための、ここ以外では従来技術（DE 4 1 3 1 0 4 5 C 1）に記載される、たとえば1000～5000 Wh/m³というエネルギーのインプットが大きい強力なミキサーは、本発明の方法には好ましくは使用するべきではない。

【0046】

混合時間は一般に、1分と120分の間であるが、1時間未満であることが好ましい。たとえば比較的多量の水を添加することによって形成される可能性がある一時的な凝集体は、ミキサーの適度な混合作用によって再度破壊されるが、しかしながら混合時間を引き伸ばす可能性がある。

溶液の粉末状ポリマーへの添加は、好ましくは0℃～100℃の温度範囲、特に好ましくは10℃～80℃の範囲、最も好ましくは20℃～50℃の範囲で行う。100℃を超える温度および／またはその後の温度処理は望ましくない。なぜなら、これらはいずれも特性の改善を生み出すことはなく、特性の劣化をもたらすことさえあるからである。

【0047】

本発明のポリマー、および本発明の方法の結果として生じる超吸収剤、または本発明の使用は、たとえば赤ん坊用おむつ、失禁用品および生理用ナプキンなどの液体吸収性の衛生品に使用することが好ましい。

【0048】

一般に液体吸収性の衛生品は、身体に面した液体透過性カバー、液体吸収性の吸入層、および身体から離れた実質的に液体非透過性の外側層でおおまかに構成されている。場合によっては他の構造も、吸入コア中で体液を迅速に吸収し分配

するために使用される。これらの構造は、身体に面した液体透過性カバーと液体吸収性の吸入層の間でしばしば使用されるが、しかしながら必ずしも使用されるわけではない。

【0049】

一般に液体透過性カバーは、不織布様のフリースまたは他の多孔質構造物からなる。このカバーに適した材料には、たとえばポリ塩化ビニルまたはポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニルアルコールおよび誘導体、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリシロキサンまたはポリオレフィン（たとえばポリエチレン（PE）またはポリプロピレン（PP））などの合成ポリマー、ならびに天然繊維材料があげられ、さらに混合材料または複合材料またはコポリマーという意味で、前述の材料の任意の組合せがある。

【0050】

液体透過性カバーは、親水性の特性を有する。さらにそれは、親水性と疎水性の成分の組合せからなっていてよい。体液が液体吸収性の吸入層に迅速に染み込むことを確実にするために、一般には液体透過性カバーを親水性にすることが好ましいが、部分的に疎水性であるカバーも使用される。

【0051】

—液体吸収性の吸入層—

液体吸収性の吸入層は、超吸収性の粉末および／または顆粒、およびたとえば繊維状材料、フォーム様材料、フィルム形成材料または多孔質材料、ならびにこれらの材料の2つ以上の組合せを含む。これらの材料は各々、元々天然のものであっても合成のものであってよく、天然材料の化学的または物理的改質によって製造されたものでもよい。これらの材料は親水性または疎水性であってよいが、親水性の材料が好ましい。このことは特に、分泌された体液を効率よく吸収し、体液の入り口箇所からより離れた吸収コアの領域の方向に体液を運搬することを意図した組成物に当てはまる。

【0052】

適切な親水性繊維状材料には、たとえばセルロース繊維、改質セルロース繊維

(たとえば補強セルロース繊維)、ポリエステル繊維(たとえばDacron)、親水性ナイロンだけでなく、界面活性剤を用いて親水化した、たとえばポリオレフィン(PE、PP)、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタンなどの疎水性繊維を親水性化したものもある。

【0053】

セルロース繊維および改質型セルロース繊維を使用することが好ましい。セルロース繊維および／または改質型セルロース繊維と、たとえばPE／PP複合材料のような合成繊維、たとえばエアレイをした材料を熱結合させるために使用されるようないわゆるバイコンポーネント繊維などの合成繊維またはその他の材料との組合せも、一般に使用される。繊維材料は、たとえば空気流または水性相から沈殿したばらけたセルロース繊維あるいは撚ったセルロース繊維として、不織布フリースとして、あるいはティッシューとして、さまざまな適用形で存在してよい。さまざまな適用形の組合せが可能である。

【0054】

本発明の超吸収剤に加えて、他の粉末状物質、たとえばシクロデキストリンなどの脱臭物質、ゼオライト、無機塩または有機塩、および類似の物質などを、場合によっては使用することができる。

多孔質材料およびフォーム様材料として、本明細書に引用し本開示の一部を構成する、例えば、明細書DE4418319A1およびDE19505709A1に記載される、ポリマー・フォームをたとえば使用することができる。

【0055】

熱可塑性繊維(たとえば、ポリオレフィン、ポリオレフィン・グラニュール粒状物、ラテックス分散液またはホットメルト接着剤から形成される二成分繊維)は、液体吸収性の吸入層を機械的に安定させるために使用することができる。場合によっては、1または2以上のティッシュー層が安定化用に使用される。

【0056】

液体吸収性の吸入層は単層であってよく、いくつかの層からなっているてもよい。超吸収性ポリマーだけでなく、体液を迅速に吸収し分配するための構造の場合によっては有する、親水性繊維、好ましくはセルロース繊維、たとえば化学的に

補強された（改質された）セルロース繊維、または親水性もしくは親水化された繊維の嵩高いフリースからなる構造を使用することが好ましい。

【0057】

本発明の超吸収性ポリマーは、セルロース繊維または補強型セルロース繊維中に均質に分配することができ、セルロース繊維間あるいは補強型セルロース繊維間に層の形で取り込むことができ、あるいはセルロース繊維または補強型セルロース繊維中で超吸収性ポリマーの濃度が勾配を示してもよい。吸収性の吸入コア中における、超吸収性ポリマーの全量とセルロース繊維または補強型セルロース繊維の全量の割合は、0～100%と80～20%の間で変わってよく、一実施形態では、たとえば勾配タイプまたは層タイプの取り込みによって、100%までの超吸収剤の濃度を局所的に得ることができる。吸収性ポリマーの濃度が高い領域を有し、特定の領域の超吸収剤の割合が60%と100%の間、最も好ましくは90%と100%の間であるこのような構造体は、本明細書に引用し、本開示の一部を構成する、例えば、米国特許明細書第5,669,894号中にも記載されている。

【0058】

場合によっては、たとえば吸入速度、透過性、貯蔵容量、圧力下での吸収量、粒子の分布、あるいはさらに化学的組成が異なる、いくつかの異なる超吸収剤を、同時に使用することもできる。さまざまな超吸収剤を吸入クッション中に導入し、互いに混合させることができ、あるいはその代わりに、局所的に異なった仕方で吸入コア中に分配することができる。このような異なった仕方での分配は、吸入クッションの厚さ方向にわたって、あるいは吸入クッションの長さまたは幅の方向にわたって起こってもよい。

【0059】

液体吸収性の吸入層は、超吸収性ポリマーを含むセルロース繊維または補強型セルロース繊維からなる1または2以上の前述の層を收容している。好ましい実施形態では、超吸収剤が均質に導入されておりさらに層型で取り込まれている、層の組合せからなる構造体を使用する。

【0060】

場合によっては、これらの前述の構造は、身体に面した側、および／またはは身体から離れた側で、純粋なセルロース繊維または補強型セルロース繊維の別の層によって補強されることもある。

前述の構造は複数回繰り返されてもよく、その際に、2つ以上の同一の層の一つの層が別の層の上に形成される層形成、あるいはその相違は2つ以上の異なる構造の層の一つの層が別の層の上に形成される層形成を伴ってよい。この点において、その相違は純粋に構造的なものであるか、あるいは使用する材料の種類、たとえば吸収性ポリマーの相違に関するか、または特性が異なる別種のセルロースの使用に関してもよい。場合によっては、吸入クッション全体、あるいは液体吸収性の吸入層の個々の層も、他のコンポーネントのティッシュの層によって隔てられるか、あるいは他の層またはコンポーネントと直接接触させられてもよい。

【0061】

たとえば、体液を迅速に吸収し分配するための構造と液体吸収性の吸入層を、ティッシュによって互いに隔てることはできるが、しかしながら互いに直接接触させることもできる。液体吸収性の吸入層と身体に面した液体透過性カバーの間には、体液を迅速に吸収し分配するための別の構造は存在せず、その代わりに、たとえば身体に面した特別な液体透過性カバーを使用することによって液体分配効果が得られる場合には、必要に応じて前記液体吸収性の吸入層を、身体に面した液体透過性カバーからティッシュによって隔てることことができる。

【0062】

ティッシュの代わりに不織布フリースを、場合によっては液体吸収性の吸入層中に取り込むこともできる。いずれのコンポーネントも、吸収コアを湿潤状態で安定させ固定する、望ましい二次的な効果をもたらす。

【0063】

—液体吸収性の吸入層を製造するための方法—

液体を分配し貯蔵する繊維含有および超吸収剤含有層は、多数の製造法によって作成することができる。

【0064】

成形ホイール、ポケットおよび生成物用金型、およびこれらに応じて適合させる原材料の計量装置によるドラム形成を含めた、当業者に一般的に知られている方法などの確立された従来の方法とは別に、あらゆる形の計量によるエアレイド (air laid) 法 (たとえば、EP850615、第4欄39行～第5欄29行、米国特許第4,640,810号)、繊維の敷設および水素結合などの圧縮 (たとえば、DE19750890、第1欄45行～第3欄50行、熱結合、ラテックス結合 (たとえば、EP850615、第8欄33行～第9欄17行およびハイブリット結合法、湿式堆積法 (wet laid process) (たとえば、PCTWO99/49905、第4欄14行～第7欄16行)、カーディング法、メルトブラウン法、スパンブラウン法および超吸収剤を含む不織布を製造するための同様の方法 (EDANA定義の意味の範囲内、Brussels) などの確立された現代の方法、さらにこれらの方法を前述の液体貯蔵媒体を製造するための従来の方法と組み合わせて使用することもできる。前述の明細書を本明細書に引用し、本開示の一部を構成する。

【0065】

他の適切な方法には、広い意味でのラミネートの製造、ならびに押し出し型および共押し出し型、湿潤圧縮型および乾燥圧縮型、次いでさらに圧縮型の構造体の製造がある。

これらの方法をお互いに組み合わせることも可能である。

【0066】

— 液体を迅速に吸収し分配するための構造 —

液体を迅速に吸収し分配するための構造体は、たとえば化学的に補強された (改質された) セルロース繊維、または親水性あるいは親水性を与えた繊維のハイロフト・フリース、またはこの2つの組合せからなる。

【0067】

化学的に補強された改質型セルロース繊維は、たとえば化学反応中に、たとえば追加的な酸性機能を有する $C_2 \sim C_8$ ジアルデヒド、 $C_2 \sim C_8$ モノアルデヒド、または $C_2 \sim C_8$ ポリカルボキシル酸などの架橋剤によって転換されたセルロース繊維から製造することができる。具体的な例にはグルタルアルデヒド、グ

リオキサール、グリオキシル酸またはクエン酸がある。陽イオンの改質された澱粉またはポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂（たとえば、Hercules Inc. Wilmington, DelawareからのKYMENE 557 H）も知られている。ねじれたしわしわの構造が、架橋によって製造され安定化されて、これは液体吸収の速度に有利に働く。

【0068】

—液体吸収品の単位領域当たりの重量および密度—

吸収性の衛生品はその単位領域当たりの重量および厚さの点で異なっていてよく、したがって密度が大幅に変わる可能性がある。典型的には、吸収コアの領域の密度は、 $0.08 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ の間である。単位領域当たりの重量は $10 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ の間であり、単位領域当たりの重量は $100 \sim 600 \text{ g/m}^2$ の間であることが好ましい（本明細書に引用し、本開示の一部を構成する米国特許第5,669,894号も参照のこと）。一般に密度は、セルロース繊維または補強型セルロース繊維の量、または超吸収性ポリマーの量の選択的な計量の結果、吸収コアの長さによって変わる。なぜならこれらの成分は、好ましい実施形態において、吸収性使い捨て品の前部領域に、より強力に取り込まれるからである。

【0069】

吸収コアの特定の領域における吸収性材料のこの選択的な増加は、たとえばエアレイドまたは湿式堆積法によって大きなほぼ二次元の構造体を製造させることによる、他の方法によっても達成することができ、前記構造体は親水性セルロース繊維、場合によっては補強型セルロース繊維、場合によっては合成繊維（たとえばポリオレフィン）、および超吸収性ポリマーからなり、したがってこれらは、互いの上部で折りたたまれるかあるいは敷かれる。

【0070】

〔試験方法〕

試験方法1：保持力（TB）

ティーバッグ法により保持力を測定し、3回の測定の平均値としてこれを得る。約200mgのポリマーをティーバッグ中に一体化させ、0.9%NaCl溶

液中に30分間浸す。次いでティーバッグを、遠心分離機（直径23cm、1,400r.p.m.）中で3分間遠心分離にかけ、重量を計る。水吸収性ポリマーを含まないティーバッグも遠心分離にかけて、ブランク値を提供する。

【0071】

保持力＝最終重量－ブランク値／最初の重量〔g／g〕

試験方法2：抗ケーキング試験および水分吸収量

この試験はケーキング作用を評価し、水分吸収量を測定することを意図するものである。このために、5gの超吸収剤を計量し、皿に入れ均一に分配し、気候試験用キャビネット中において38℃および80%の相対的大気湿度で3時間を超えて保存する。次いで皿の重量を再び計って、水分の取り込み量を測定する。ケーキング作用を、1.68mmメッシュ幅のスクリーンを3回振とうさせることによって、超吸収剤サンプルのパーセンテージのスクリーニングから判定する。優れた抗ケーキング作用を有する超吸収剤は、湿気のある条件下で保存したときは凝集する傾向をわずかにしか示さず、ほぼ完全にスクリーンを通過する。

【0072】

試験方法3：ゲル透過性（SFC）

この試験を、本明細書に引用し、本開示の一部を構成するWO95/22356中で公開されている方法に従って行う。約0.9gの超吸収性材料を計量し、スクリーン・プレートを有するシリンダーに入れ、スクリーン表面上に注意深く分配する。この超吸収剤材料を、JAYCO合成尿中において1時間、20g/cm²の圧力で膨潤させる。超吸収剤の膨潤高度を測定した後、0.118MのNaCl溶液を一定の静水圧で、一定レベルの貯蔵容器から膨潤したゲル層を介して流す。膨潤したゲル層は、測定中は特別なスクリーン・シリンダーで覆い、このことによってゲル上での0.118MのNaCl溶液の均一な分配、および測定中のゲル床の状態に関する一定の条件（測定温度20°～25℃）が確かなものになる。膨潤した超吸収剤に働く圧力は20g/cm²である。コンピュータおよび重量測定機によって、ゲル層を通過する液体の量を時間の関数として、10分間にわたって20秒間隔で測定する。膨潤したゲル層を通る流速（g／秒）を、勾配の推定、および2～10分内での流量のt＝0での中間点の測定によ

る回帰分析によって測定する。SFC値(K)は次式で計算する。

【0073】

【数1】

$$K = \frac{F_x(t=0) \cdot L_0}{r \cdot A \cdot \Delta P} = \frac{F_5(t=0) \cdot L_0}{139506}$$

上式で、 $F_5(t=0)$ は流速(g/秒)であり、

L_0 はゲル層の厚さ(cm)であり、

r はNaCl溶液の密度(1.003g/cm³)であり、

A は計量用シリンダー中のゲル層の表面の面積(28.27cm²)であり、

ΔP はゲル層に働く静水圧(4920ダイン/cm²)であり、

K はSFC値[cm³・s・g⁻¹]である。

【0074】

試験方法4：圧力下での液体吸収量(APP試験)

圧力下(圧力荷重50g/cm²)での吸収量を、EP0339461、7ページに記載される方法に従って測定する。約0.9gの超吸収剤を計量し、スクリーン・プレートを有するシリンダーに入れる。超吸収剤の均一に分散した層を乳棒で詰めるが、これにより50g/cm²の圧力が加えられる。次いで前に計量したシリンダーを、0.9%NaCl溶液を含みその液体レベルがガラスのフィルター・プレートの高さに正確に一致する皿の中に配置されたフィルター・プレート上に置く。シリンダー器具が0.9%NaCl溶液を1時間で吸収した後、シリンダー器具を再び計量し、APPを次式で計算する。

APP=最終重量(シリンダー器具+完全に含浸した超吸収剤)－最初の重量(シリンダー器具+超吸収剤)／計量した超吸収剤の量

【0075】

試験方法5：流動性(FFC値)

超吸収性ポリマー粉末の流動性を、Dr. -Ing Dietmar Schulze Schuettgutmesstechnikから販売のRST-1.01環状せん断装置を用いて測定する。FFC値は、サイロ中でのバルク材料の流動性に関する情報を提供する。測定中、環状せん断セル中でバルク材料にさ

さまざまな荷重をかけ（初期せん断荷重（shear load）500,000 Pa、せん断荷重（shear off load）100,000 Pa、250,000 Pa、400,000 Paおよび100,000 Pa）、FFC値を、測定した測定値から計算する。流れの様態は以下のように特徴付けることができる。

【0076】

【表1】

FFC	流動性
>10	自由に流れる
4-10	わずかに流れる
2-4	凝集性である
1-2	非常に凝集性である
<1	流れない

【0077】

【実施例】

実施例によって、本発明を以下より詳細に記載する。これらの説明は、単に例として記され、本発明の一般的な範囲を限定するものではない。特記しない限り、ポリマー粉末はすべて5重量%未満の含水量を有し、塩溶液を用いる処理は室温で行ったものとする。

【0078】

実施例1～5

比較例1～4

超吸収性で、部分的に中和し、表面で後架橋したアクリル酸ポリマーの粉末を、微細分画（3重量%、150 μ m未満）を事前にスクリーニングせずに工業生産用バッチから取り出し、硫酸アルミニウム、塩化鉄（III）および塩化マグネシウムの水溶液を、Krupps国産ミキサーで攪拌しながらそれに加え、ローラのバンク上で全体をゆっくりと十分に混合して、凝集体を分解した。塩と水の量的な比、および塩溶液で処理した粉末の特性、さらにスクリーニング（V1）をしていない元の粉末の特性、150 μ m未満の微細分画のスクリーニング（V

2) 後の特性を表-1に与える。

【0079】

表-1

ポリマー粉末に加えた塩および水の量 (重量%)

【0080】

【表2】

実施例	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^*/\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3^*/\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2^*/\text{H}_2\text{O}$	AAP	TB	SFC
V1				23.2	24	52
V2				23.5	24	69
B1	0.1/0.5			22.5	24	53
B2	0.1/3.0			21.6	23	60
B3	1.0/1.0			21.1	24	105
B4		0.25/0.5		21.6	23	98
B5		0.75/3.0		20.6	23	120
V3			0.25/3.0	22.1	23	48
V4			0.25/1.0	22.3	23	37

*: 18H₂Oを有する水和物として

*: 6H₂Oを有する水和物として

*: 6H₂Oを有する水和物として

【0081】

比較例5:

MgCl₂の代わりにCaCl₂を使用すること以外は、V3と同じ手順を使用する。ポリマー粉末はTB=23g/gというティーバッグ保持力、AAP=21.9g/gという圧力下での吸収量、およびSFC=42[cm³・s・g⁻¹]というゲル透過性を有していた。

【0082】

実施例6:

硫酸アルミニウム溶液で処理した実施例8の表面架橋型ポリマー粉末を、抗ケーキング試験の条件下に、3時間、83℃および相対的大気湿度80%で保存し、次いでスクリーニング試験を施した。未処理サンプルと対照的に、本発明のポ

リマー粉末は量的にほとんどが試験用スクリーンを通過するが、一方未処理サンプルは凝集する傾向があるために、その大部分が試験用スクリーン上に残る。

【0083】

表-2

【0084】

【表3】

生成物の処理	水分吸収率[%]	スクリーニング[%]
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ なし	10.2	33.0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ あり	8.1	99.8

【0085】

実施例7：

150 μm 未満の微細分画を3.9重量%、および $\text{SFC}=19[\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ というゲル透過性を有する、表面で後架橋したFavor（登録商標）SXM9100¹タイプの超吸収剤の粉末を、1重量%の50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 溶液と、Rubergミキサー中で均質に混合した。この後、ポリマー粉末はわずかに2.0重量%の微細分画を含み、ゲル透過性 SFC は50 $[\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ に増加した。

【0086】

150 μm 未満の微細分画を $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液で処理していない出発粉末から分離する場合、このとき $\text{SFC}=43[\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ である粉末を得る。

【0087】

¹：ドイツ国、クレフェルトのシュトックハウゼン・ウント・コンパニー・カーゲーから供給された部分的に中和したポリアクリル酸予備架橋物の表面架橋型超吸収剤粉末。

【0088】

実施例8：

実施例7の手順に対応させて、さまざまな量の50重量% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

・14H₂O溶液を、150 μ m未満の微細分画を3.1重量%含み表面で後架橋した、Favor（登録商標）SXM6565²タイプの超吸収剤の粉末に加える。

【0089】

磨耗安定性を評価するために、本発明に従って処理しなかったサンプル、および本発明に従って処理したサンプルを粉碎した後に、透過性を測定した。粉碎試験は、10gの生成物を用いて6分間、ボール・ミル中において95r.p.m.で行った。いかなる微細分画も分離することなく、粉碎試験の後に透過性を測定する。

表-3

【0090】

【表4】

Al ₂ (SO ₄) ₃ 溶液の重量%	0	0.4	1.0	2.0	4.0
150 μ m未満の微細分画を分離しなかったSFC	44	52	67	89	87
150 μ m未満の微細分画を分離したSFC	71				
ボール・ミル処理後のSFC	20				79

2：ドイツ国、クレフェルトのシュトックハウゼン・ウント・コンパニー・カーゲーから供給された部分的に中和したポリアクリル酸予備架橋物の表面架橋型超吸収剤粉末

【0091】

実施例9：

70mol%の量まで部分的に中和され、ポリビニルアルコール（Mowiol 5-88、1.9重量%の乾燥物質）にグラフト結合された予備架橋ポリアクリル酸から得られる、表面で後架橋超吸収剤ポリマーであって微細分画（150 μ m未満）を3重量%含むものを、本発明に従ってローラのバンク上で混合することによって、1重量%のAl₂(SO₄)₃・18H₂Oの50%水溶液で処理した。生成物は25.5g/gという保持力、AAP=21g/gという圧力下での吸収量、およびSFC=75 [cm³・s・g⁻¹]というゲル透過性

を有していた。

【0092】

未処理であり、3重量%の微細分画（ $150\mu\text{m}$ 未満）を含む超吸収剤は、 $TB=25\text{ g/g}$ というティーバッグ保持力、 $AAP=22\text{ g/g}$ という圧力下での吸収量、および $SFC=45\text{ [cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}\text{]}$ というゲル透過性を有していた。微細分画をスクリーニングした後、未処理の吸収剤は、一定の保持力下で、 $AAP=22.5\text{ g/g}$ という圧力下での吸収量、および $SFC=75\text{ [cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}\text{]}$ というゲル透過性を有していた。

【0093】

実施例10～13

比較例6～7

$150\mu\text{m}$ 未満の微細分画を3重量%含む実施例1の超吸収剤粉末を、実施例1と同様に処理する。微細分画を有する（V6）吸収剤粉末、微細分画を有さない（V7）吸収剤粉末、および本発明に従って後処理した吸収剤粉末の特性を表-4に示す。

表-4

ポリマー粉末に加えた塩または水の量（重量%）

【0094】

【表5】

実施例	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^*/\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3^*/\text{H}_2\text{O}$	AAP	TB	SFC
V6			23	24	45
V7			23.5	23.7	69
B10	0.5/0.5		21.5	24.5	93
B11	1.0/3.0		22	24	72
B12		0.25/0.5	21	24	76
B13		0.5/3.0	21	23.5	60

*: $18\text{H}_2\text{O}$ を有する水和物として

*: $6\text{H}_2\text{O}$ を有する水和物として

【0095】

実施例14～19

比較例8～10

150 μ m未満の微細分画を5、10および15重量%含む実施例1の超吸収剤粉末を、実施例1と同様に処理する。微細分画を有する(V8～V10)吸収剤粉末、および本発明に従って後処理した吸収剤粉末の特性を表-5に示す。

表-5

ポリマー粉末に加えた塩および水の量(重量%)

【0096】

【表6】

実施例	処理前の微細分画	$Al_2(SO_4)_3^*/H_2O$	AAP	TB	SFC	処理後の微細分画
V8	5		22	24	26	
B14	5	0.5/0.5	21.3	24.7	52	
B15	5	0.5/3.0	20.2	24.4	45	2.5
V9	10		21.4	24.3	29	
B16	10	0.5/0.5	20.8	24.3	53	
B17	10	0.5/3.0	20	23.7	45	3.5
V10	15		21.5	23.2	25	
B18	15	0.5/0.5	19.6	23.7	53	
B19	15	0.5/3.0	19.8	23.8	40	4.5

*:18H₂Oを有する水和物として

【0097】

実施例20～24

比較例11～15

さまざまに濃縮した硫酸アルミニウムの水溶液を、MTIミキサー(攪拌ミキサー)中において、水酸化ナトリウムで70mol%まで部分的に中和され、表面で後架橋し、150 μ m未満の微細粉塵分画を1.1重量%含むポリアクリル酸ポリマーの粉末に加え、750r.p.m.で十分混合させた。

表-6

ポリマー粉末に加えた塩および水の量(重量%)

【0098】

【表7】

実施例	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^*/\text{H}_2\text{O}$	FFC	AAP	TB	SFC
B20	0.15/0.15	14	22.5	27	47
V11	なし	5.7	23	26.5	44
B21	0.15/0.5	11	22.8	26	41
V12	なし	6.2	23.3	26.7	37
B22	0.15/1.0	10.4	22.8	26.5	48
V13	なし	6.2	23.5	27	37
B23	0.15/2.0	8.6	22.3	26.8	45
V14	なし	6.2	24	26.3	38
B24	0.15/3.0	8.3	22	26	63
V15	なし	6.2	23.8	26.5	46

*: $18\text{H}_2\text{O}$ を有する水和物として

【0099】

生成物は優れたないし非常に優れた流動性を示し、実施例20～22の場合は短時間混合した直後にこの流動性が示されたが、より低濃度の塩溶液で処理した実施例23および24の生成物は、1時間までのさらに長い放置および／または混合時間を必要とした。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/02555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F/44 A61L15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 145 906 A (D. R. CHAMBERS) 8 September 1992 (1992-09-08) column 2, line 36 - line 52 column 4, line 32 - line 47 column 5, line 6 - line 24; claims 1-7	1-27
A	WO 96 05234 A (KAO CORPORATION) 22 February 1996 (1996-02-22) page 9, paragraph 1 - page 10, paragraph 2 page 13, paragraph 2 - page 14, paragraph 3 page 16, paragraph 3 - page 17, paragraph 1 page 17, paragraph 3 - page 18, paragraph 1 page 20, paragraph 5 - page 21, paragraph 1; claims 1-16	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 July 2001		19/07/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/02555

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 233 067 A (SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 19 August 1987 (1987-08-19) cited in the application page 6, line 20 -page 7, line 24 page 8, line 4 -page 11, line 1 page 11, line 7 -page 13, line 16 page 17, line 15 -page 18, line 1; claims 1-12 ---	1
A	EP 0 882 502 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 9 December 1998 (1998-12-09) page 5, line 4 -page 6, line 19 page 13, line 20 -page 14, line 25; claims 1-33 ---	1
A	US 5 502 089 A (M. C. BRICKER) 26 March 1996 (1996-03-26) column 2, line 3 -column 3, line 9 column 5, line 3 - line 38; claims 1-18 ---	1
A	FR 1 304 002 A (BRISTOL-MYERS COMPANY) 23 January 1963 (1963-01-23) page 2, column 1, paragraph 3 -column 2, paragraph 1 page 3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02555

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5145906 A	08-09-1992	US 5453323 A	26-09-1995
		JP 10265522 A	06-10-1998
		JP 3174414 A	29-07-1991
		JP 6096619 B	30-11-1994
WO 9605234 A	22-02-1996	JP 3118779 B	18-12-2000
		JP 8053550 A	27-02-1996
		JP 2938775 B	25-08-1999
		JP 8176311 A	09-07-1996
		CN 1161047 A, B	01-10-1997
		DE 69505398 D	19-11-1998
		DE 69505398 T	11-03-1999
		EP 0775161 A	28-05-1997
		ES 2123278 T	01-01-1999
		US 5883158 A	16-03-1999
EP 233067 A	19-08-1987	CA 1280398 A	19-02-1991
		DE 3762418 D	31-05-1990
		JP 1872512 C	26-09-1994
		JP 63270741 A	08-11-1988
		JP 5080939 B	10-11-1993
		KR 9400965 B	07-02-1994
		US 4771105 A	13-09-1988
EP 882502 A	09-12-1998	US 6187872 B	13-02-2001
		WO 9805420 A	12-02-1998
		JP 10101735 A	21-04-1998
US 5502089 A	26-03-1996	AU 679245 B	26-06-1997
		AU 7147594 A	11-05-1995
		CA 2130616 A	28-02-1995
		EP 0640675 A	01-03-1995
		FI 943890 A	25-02-1996
		IL 110786 A	27-12-1998
FR 1304002 A	23-01-1963	BE 579299 A	
		FR 324 M	
		GB 865836 A	19-04-1961
		US 3027303 A	27-03-1962

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 01 J 20/30		A 61 F 5/44	H
C 08 F 8/44		C 08 L 33:00	
C 08 J 3/24		A 61 F 13/20	3 2 2
// A 61 F 5/44		13/18	3 0 7 A
C 08 L 33:00			3 0 7 B
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72) 発明者	ホゼ, リューディガー ドイツ連邦共和国, テニスヴォルスト 47918, フィールゼネルシュトラッセ 161ペー		
(72) 発明者	ボールマン, ハイנטーパーター ドイツ連邦共和国, クレフェルト 47800, ウエルディンゲル・シュトラッセ 254		

F ターム(参考) 4C003 AA23 AA24 GA02
4C098 AA09 CC03 DD02 DD05 DD06
DD10 DD12 DD13 DD14 DD21
DD23 DD24 DD25 DD26 DD27
DD28 DD29 DD30
4F070 AA02 AA03 AA26 AA29 AA37
AA52 AA74 AB01 AB08 AB09
AC18 AC36 AC66 AC90 AE08
AE30 FA04 FA09 FA11 FB05
FB06 FC09 GA06 GB05
4G066 AA39A AA47A AC17B AC35B
AD15B BA09 BA35 CA43
DA07 DA11 EA05 FA03 FA34
FA37
4J100 AJ01Q AJ02P AJ02Q AJ08Q
AJ09Q AK08P AL08Q AL09Q
AL75R AM15Q AM24R BA55Q
BA56Q CA04 CA05 CA23
CA31 DA28 DA37 HA31 HA53
HB29 HB44 HB52 HB58 HC08
HC10 HC28 HC39 HC63 HE05
HE12 HE13 HE14 HE32 HG12
JA60 JA64

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.